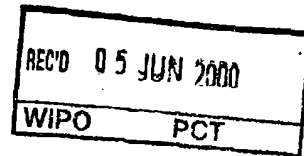


PCT/EP 00 / 03928  
**BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

EP 00/3928



4



**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine"

am 12. Mai 1999 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig die Symbole C 07 F 409/12, C 07 D 333/50 und A 01 N 43/10 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 24. Februar 2000

**Deutsches Patent- und Markenamt**

**Der Präsident**

Im Auftrag

Zitzenzier

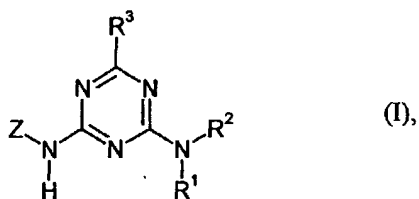
Aktenzeichen: 199 21 883.8

Substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine

Die Erfindung betrifft neue substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine, Verfahren zu ihrer Herstellung einschließlich der neuen Zwischenprodukte und ihre Verwendung als Herbizide.

Eine Reihe von substituierten Thienylalkylamino-1,3,5-triazinen ist bereits aus der (Patent-)Literatur bekannt (vgl. WO-A-98/15537, WO-A-98/15539, DE-A-19744232). Diese Verbindungen haben jedoch bisher keine besondere Bedeutung erlangt. Substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine sind bisher überhaupt nicht bekannt geworden.

Es wurden nun die neuen substituierten Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I)



in welcher

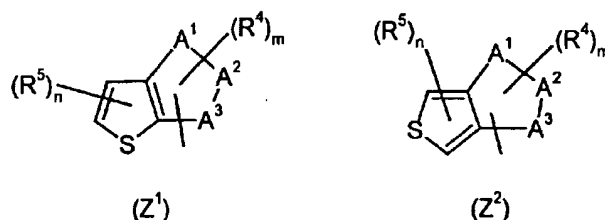
R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylaminocarbonyl steht,

oder die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) auch für Dialkylaminoalkylidenamino steht,

$R^3$  für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkynyl, oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, und

$Z$  für eine der nachstehenden Thienocycloalk(en)yl-Gruppierungen steht



worin

$m$  für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

$n$  für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

$A^1$  für O (Sauerstoff), S (Schwefel),  $-CO-$ ,  $-CS-$  oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

$A^2$  für O (Sauerstoff), S (Schwefel),  $-CO-$ ,  $-CS-$  oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

$A^3$  für O (Sauerstoff), S (Schwefel),  $-CO-$ ,  $-CS-$  oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  wenigstens eine für Alkandiyl steht und nicht zwei benachbarte Gruppen gleichzeitig für S oder O stehen -

R<sup>4</sup> für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl, Alkinylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht, und

R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl, Alkinylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht,

gefunden.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppierungen, wie Alkyl, Alkandiyl, Alkenyl oder Alkinyl, sind – auch in Verknüpfungen mit Heteroatomen, wie in Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in den oben und nachstehend aufgeführten Formeln vorhandenen Reste werden im folgenden definiert.

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1 oder 2.

A<sup>1</sup> steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

A<sup>2</sup> steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

A<sup>3</sup> steht bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen.

Von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> steht bei den bevorzugten Verbindungen wenigstens eine für Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen, und zwei benachbarte Gruppen stehen nicht gleichzeitig für S oder O.

R<sup>1</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R<sup>2</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl oder Alkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen.

Die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) steht bevorzugt auch für Dialkylaminoalkylidenamino mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen bzw. Alkylidengruppen.

R<sup>3</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxycarbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit

jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkinyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.

R<sup>4</sup> steht bevorzugt für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-carbonylamino, Alkoxy-carbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

R<sup>5</sup> steht bevorzugt für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkyl-carbonylamino, Alkoxy-carbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkinyl, Alkenylcarbonyl oder Alkinylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkinylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder

Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.

A<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen.

A<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen.

A<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen.

Von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> steht bei den bevorzugten Verbindungen wenigstens eine für Methylen, Dimethylen oder Trimethylen, und zwei benachbarte Gruppen stehen nicht gleichzeitig für S oder O.

R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl.

Die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) steht besonders bevorzugt auch für Dimethylaminomethylenamino oder Diethylaminomethylenamino.

R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy,

Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.

R<sup>4</sup> steht besonders bevorzugt für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, , Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, , Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyroylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl.



R<sup>5</sup> steht besonders bevorzugt für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thio-carbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, , Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyrylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl.

A<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Dimethylen.

A<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Dimethylen.

A<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Methylen oder Dimethylen.

R<sup>1</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff.

R<sup>2</sup> steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes

Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl.

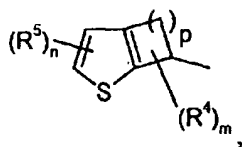
Die Gruppierung  $N(R^1R^2)$  steht ganz besonders bevorzugt auch für Dimethylaminomethylenamino.

$R^3$  steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl.

$R^4$  steht ganz besonders bevorzugt für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

$R^5$  steht ganz besonders bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy.

In der allgemeinen Formel (I) steht Z am meisten bevorzugt für



wobei

p für 2, 3 oder 4 steht und n, m,  $R^4$  und  $R^5$  wie oben angegeben definiert sind.

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restdefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangs- oder Zwischenprodukte. Diese

Restedefinitionen können untereinander, also auch zwischen den angegebenen bevorzugten Bereichen beliebig kombiniert werden.

Erfindungsgemäß bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß am meisten bevorzugt sind diejenigen Verbindungen der Formel (I), bei welchen Z die als am meisten bevorzugt angegebene Bedeutung hat.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste, wie Alkyl, Alkandiyl oder Alkenyl, sind – auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie in Alkoxy – soweit möglich jeweils geradkettig oder verzweigt.

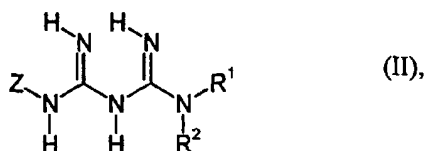
Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei Mehrfachsubstitution die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) enthalten gegebenenfalls ein asymmetrisch substituiertes Kohlenstoffatom und können dann in verschiedenen enantiomeren (R- und S- konfigurierten Formen) bzw. diastereomeren Formen vorliegen. Die Erfindung betrifft sowohl die verschiedenen möglichen

einzelnen enantiomeren bzw. stereoisomeren Formen der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wie auch die Gemische dieser isomeren Verbindungen.

Die neuen substituierten Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I) weisen interessante biologische Eigenschaften auf. Sie zeichnen sich insbesondere durch starke herbizide Wirksamkeit aus.

Man erhält die neuen substituierten Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I), wenn man Biguanide der allgemeinen Formel (II)

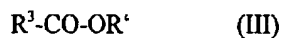


in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und Z die oben angegebene Bedeutung haben,

– und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II) –

mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)



in welcher

$\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung hat und

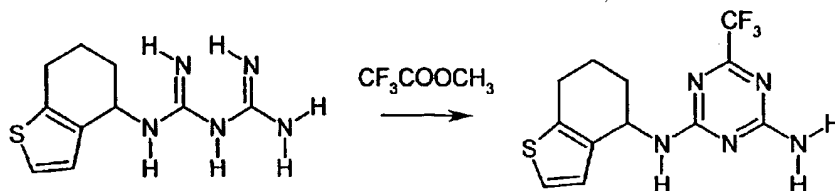
$\text{R}^4$  für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt

und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchführt.

Die Verbindungen der allgemeinen Formel (I) können nach üblichen Methoden in andere Verbindungen der allgemeinen Formel (I) gemäß obiger Substituentendefinition umgewandelt werden, beispielsweise durch Umsetzung von Verbindungen der Formel (I), in welcher  $R^2$  für Wasserstoff steht, mit Acylierungsmitteln, wie z.B. Acetylchlorid, Acetanhydrid, Propionsäurechlorid, Propionsäureanhydrid, Chlorameisensäuremethylester oder Chlorameisensäureethylester (bei  $R^2$  z.B. Einführung von  $\text{COCH}_3$ -,  $\text{COC}_2\text{H}_5$ -,  $\text{COOCH}_3$ -,  $\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Gruppen für ein Wasserstoffatom).

Verwendet man beispielsweise 1-(4,5,6,7-Tetrahydro-benzo[b]thiophen-4-yl)-biguanid und Trifluoressigsäuremethylester als Ausgangsstoffe, so kann der Reaktionsablauf beim erfindungsgemäßen Verfahren durch das folgende Formelschema skizziert werden:



Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) als Ausgangsstoffe zu verwendenden Biguanide sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (II) haben  $R^1$ ,  $R^2$  und Z vorzugsweise bzw. insbesondere diejenigen Bedeutungen, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allge-

meinen Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^1$ ,  $R^2$  und Z angegeben worden sind.

Geeignete Säureaddukte von Verbindungen der Formel (II) sind deren Additionsprodukte mit Protonensäuren, wie z.B. mit Chlorwasserstoff (Hydrogenchlorid), Bromwasserstoff (Hydrogenbromid), Schwefelsäure, Methansulfonsäure, Benzolsulfonsäure und p-Toluolsulfonsäure.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (II) sind noch nicht aus der Literatur bekannt; sie sind als neue Stoffe auch Gegenstand der vorliegenden Anmeldung.

Man erhält die neuen Biguanide der allgemeinen Formel (II), wenn man Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV)

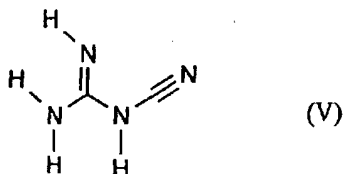


in welcher

Z die oben angegebene Bedeutung hat,

- und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV), wie z.B. die Hydrochloride -

mit Cyanoguanidin („Dicyandiamid“) der Formel (V)



gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Hydrogenchlorid, und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. n-Decan oder 1,2-Dichlor-benzol, bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die Biguanide der allgemeinen Formel (II) können nach ihrer Herstellung auch ohne Zwischenisolierung direkt zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) nach dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden (vgl. die Herstellungsbeispiele)

Die als Vorprodukte benötigten Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Org. Chem. 18 (1953), 1511-1515; JP-A-03223277 – zitiert in Chem. Abstracts 1992:128652 bzw. 116:128652).

Man erhält die Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV), wenn man entsprechende cyclische Ketone (einer der Reste A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup> oder A<sup>3</sup> steht dann für -CO-) mit Formamid bei Temperaturen zwischen 140°C und 190°C umgesetzt und die resultierende Formylaminoverbindung anschließend durch Erhitzen mit wässriger Salzsäure hydrolysiert (vgl. J. Org. Chem. 18 (1953), 1511-1515), oder wenn man die entsprechenden cyclischen Ketone zunächst durch Umsetzung mit Hydroxylamin-Hydrochlorid, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. Pyridin, bei Temperaturen zwischen 0°C und 50°C in entsprechende Oxime überführt und diese mit einem Reduktionsmittel, wie z.B. Natriumborhydrid, in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels, wie z.B. Titan(IV)-chlorid, und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, wie z.B. 1,2-Dimethoxyethan, bei Temperaturen zwischen -20°C und +50°C umgesetzt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die entsprechenden cyclischen Ketone sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. J. Chem. Soc. 1953, 1837-1842; J.

Heterocycl. Chem. 2 (1965), 44-48; loc. cit. 17 (1980), 87-92; loc. cit. 29 (1992), 1213-1217; J. Pharm. Sci. 52 (1963), 898-901; US-A-3301874).

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel (I) weiter als Ausgangsstoffe zu verwendenden Alkoxy-carbonylverbindungen sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In der allgemeinen Formel (III) hat  $R^3$  vorzugsweise bzw. insbesondere diejenige Bedeutung, die bereits oben im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) vorzugsweise bzw. als insbesondere bevorzugt für  $R^3$  angegeben worden ist;  $R^4$  steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, insbesondere für Methyl oder Ethyl.

Die Ausgangsstoffe der allgemeinen Formel (III) sind bekannte Syntheschemikalien.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt. Als Reaktionshilfsmittel kommen im allgemeinen die üblichen anorganischen oder organischen Basen oder Säureakzeptoren in Betracht. Hierzu gehören vorzugsweise Alkalimetall- oder Erdalkalimetall- acetate, -amide, -carbonate, -hydrogencarbonate, -hydride, -hydroxide oder -alkanolate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Calcium-acetat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-amid, Natrium-, Kalium- oder Calcium-carbonat, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrogencarbonat, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydrid, Lithium-, Natrium-, Kalium- oder Calcium-hydroxid, Natrium- oder Kalium- -methanolat, -ethanolat, -n- oder -i-propanolat, -n-, -i-, -s- oder -t-butanolat; weiterhin auch basische organische Stickstoffverbindungen, wie beispielsweise Trimethylamin, Triethylamin, Tripropylamin, Tributylamin, Ethyl-diisopropylamin, N,N-Dimethyl-cyclohexylamin, Dicyclohexylamin, Ethyl-dicyclohexylamin, N,N-Dimethyl-anilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, 2-Methyl-, 3-Methyl-, 4-Methyl-, 2,4-Dimethyl-, 2,6-Dimethyl-, 3,4-Dimethyl- und 3,5-Dimethyl-pyridin, 5-Ethyl-2-methyl-pyridin, 4-Dimethylamino-



pyridin, N-Methyl-piperidin, 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]-octan (DABCO), 1,5-Diazabicyclo[4,3,0]-non-5-en (DBN), oder 1,8 Diazabicyclo[5,4,0]-undec-7-en (DBU).

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) wird gegebenenfalls unter Verwendung eines Verdünnungsmittels durchgeführt. Als Verdünnungsmittel kommen vor allem inerte organische Lösungsmittel in Betracht. Hierzu gehören insbesondere aliphatische, alicyclische oder aromatische, gegebenenfalls halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Benzin, Benzol, Toluol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Petrolether, Hexan, Cyclohexan, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Dioxan, Tetrahydrofuran oder Ethylenglykoldimethyl- oder -diethylether; Ketone, wie Aceton, Butanon oder Methyl-isobutyl-keton; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril oder Butyronitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methyl-formanilid, N-Methyl-pyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester, Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid, Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, Ethylenglykolmonomethylether, Ethylenglykolmonoethylether, Diethylenglykolmonomethylether, Diethylenglykolmonoethylether, deren Gemische mit Wasser oder reines Wasser.

Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in einem größeren Bereich variiert werden. Im allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 120°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird im allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, das erfindungsgemäße Verfahren unter erhöhtem oder vermindertem Druck - im allgemeinen zwischen 0,1 bar und 10 bar - durchzuführen.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im allgemeinen in angenähert äquimolaren Mengen eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, eine der Komponenten in einem größeren Überschuß zu verwenden. Die Umsetzung wird im allgemeinen in einem geeigneten Verdünnungsmittel in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels durchgeführt und das Reaktionsgemisch wird im allgemeinen mehrere Stunden bei der erforderlichen Temperatur gerührt. Die Aufarbeitung wird nach üblichen Methoden durchgeführt (vgl. die Herstellungsbeispiele).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als Defoliant, Desiccant, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Sinapis, Lepidium, Galium, Stellaria, Matricaria, Anthemis, Galinsoga, Chenopodium, Urtica, Senecio, Amaranthus, Portulaca, Xanthium, Convolvulus, Ipomoea, Polygonum, Sesbania, Ambrosia, Cirsium, Carduus, Sonchus, Solanum, Rorippa, Rotala, Lindernia, Lamium, Veronica, Abutilon, Emex, Datura, Viola, Galeopsis, Papaver, Centaurea, Trifolium, Ranunculus, Taraxacum.

Dikotyle Kulturen der Gattungen: Gossypium, Glycine, Beta, Daucus, Phaseolus, Pisum, Solanum, Linum, Ipomoea, Vicia, Nicotiana, Lycopersicon, Arachis, Brassica, Lactuca, Cucumis, Cucurbita.

Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Echinochloa, Setaria, Panicum, Digitaria, Phleum, Poa, Festuca, Eleusine, Brachiaria, Lolium, Bromus, Avena, Cyperus,

Sorghum, Agropyron, Cynodon, Monochoria, Fimbristylis, Sagittaria, Eleocharis, Scirpus, Paspalum, Ischaemum, Sphenoclea, Dactyloctenium, Agrostis, Alopecurus, Apera, Aegilops, Phalaris.

Monokotyle Kulturen der Gattungen: Oryza, Zea, Triticum, Hordeum, Avena, Secale, Sorghum, Panicum, Saccharum, Ananas, Asparagus, Allium.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuß-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauf- als auch im Nachauf-Verfahren.

Die Wirkstoffe können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaum-erzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkyl-naphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfractionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaum-erzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykoether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfit-ablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyanin-farbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden zur Unkrautbekämpfung Verwendung finden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen(-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxymid(-sodium), Ametryne, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Benazolin(-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron(-methyl), Bentazon, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop(-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac(-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butoxydim, Butylate, Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone(-ethyl), Chlormethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron(-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon(-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop(-propargyl), Clomazone, Clomeprop, Clopyralid, Clopyrasulfuron(-methyl), Cloransulam(-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cycloate, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop(-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, 2,4-DP,

Desmedipham, Diallate, Dicamba, Diclofop(-methyl), Diclosulam, Diethatyl(-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron(-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop(-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop(-isopropyl), Flamprop(-isopropyl-L), Flamprop(-methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop(-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone, Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac(-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluometuron, Fluorochloridone, Fluoroglycofen(-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron(-methyl, -sodium), Flurenol(-butyl), Fluridone, Fluroxypyr(-methyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet(-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Glufosinate(-ammonium), Glyphosate(-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop(-ethoxyethyl), Haloxyfop(-P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz(-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron(-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, MCPP, Mefenacet, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-)Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron(-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendi-methalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Piperophos, Pretilachlor, Primi-sulfuron(-methyl), Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen(-ethyl), Pyrazolate, Pyrazosulfuron(-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyriminobac(-methyl), Pyri-thiobac(-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop(-P-ethyl), Quizalofop(-P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron(-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebutam, Tebuthiuron, Tepraloxym, Terbutylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thia-fluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron(-methyl), Thiobencarb, Tiocarb-

azil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron(-methyl), Triclopyr, Tri-diphane, Trifluralin und Triflusulfuron.

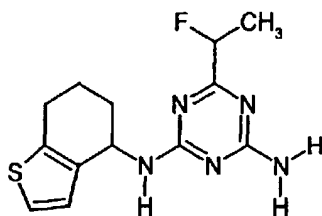
Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstruktur-verbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nachfolgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele:Beispiel 1

(Verfahren mit integrierter Herstellung von Ausgangsstoff der Formel (II))

Eine Mischung aus 3,5 g (18,4 mMol) 4,5,6,7-Tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-amin-Hydrochlorid und 1,6 g (18,4 mMol) Cyanoguanidin wird zwei Stunden auf 150°C erhitzt, dann im Aceton-Trockeneisbad abgeschreckt und mit Diethylether verrührt. Der erhaltene kristalline Feststoff wird durch Filtration abgetrennt und in 50 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird mit 6,6 g (46,7 mMol) Natriumsulfat versetzt und bei Raumtemperatur (ca. 20°C) werden anschließend nacheinander 1,4 g (13,3 mMol) 2-Fluor-propansäure-methylester und 2,1 g (12,1 mMol) Natriummethylat dazu gegeben. Das Reaktionsgemisch wird 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeeengt. Der Rückstand wird zwischen Wasser und Dichlormethan verteilt, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und der Rückstand säulenchromatographisch (Kieselgel, Essigsäureethylester/Hexan, Vol.: 20:80)) gereinigt.

Man erhält 0,84 g (16 % der Theorie) 2-Amino-4-(1-fluor-ethyl)-6-(4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-amino)-1,3,5-triazin als hellgelbes Öl.

$\log P = 4,26$  <sup>a)</sup>



Analog zu Beispiel 1 sowie entsprechend der allgemeinen Beschreibung des erfindungsgemäßen Herstellungsverfahrens können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (I) hergestellt werden.

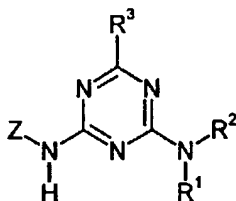
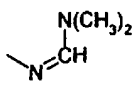
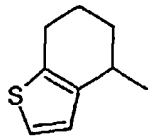
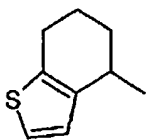
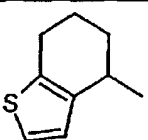
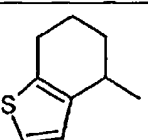
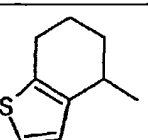
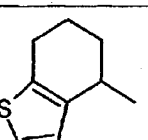
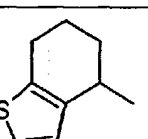
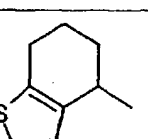
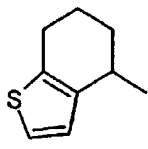
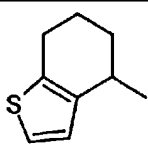
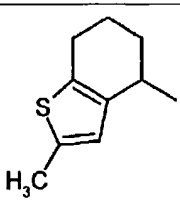
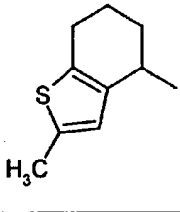
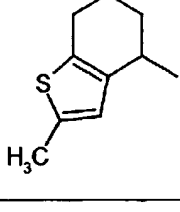
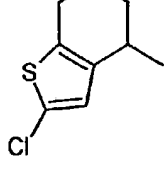
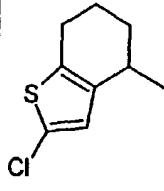
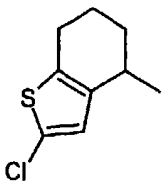
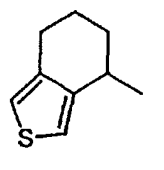
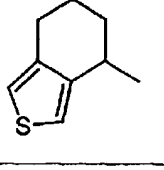
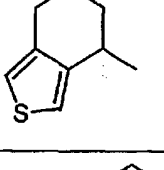
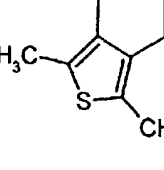
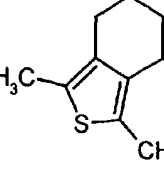


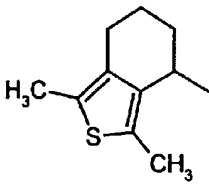
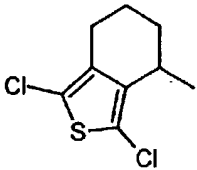
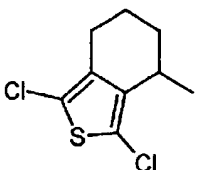
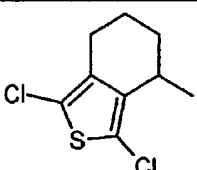
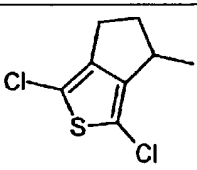
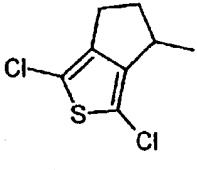
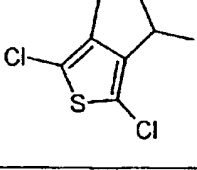
Tabelle 1: Beispiele für die Verbindungen der Formel (I)

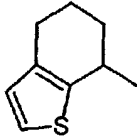
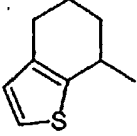
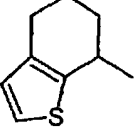
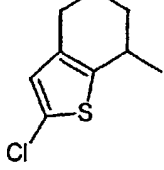
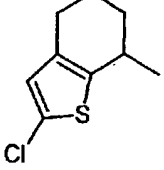
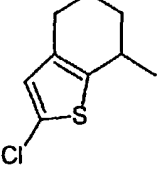
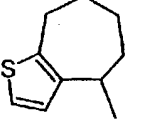
Bsp.- Nr.	R¹	R²	R³	Z	Physikal. Daten
2	-	NR¹R²: 	CHFCH₃		
3	H	-CO-CH₃	CHFCH₃		
4	H	-CO-C₂H₅	CHFCH₃		
5	H	H	CF(CH₃)₂		logP = 1,75 <sup>a)</sup>

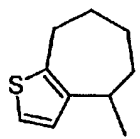
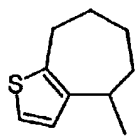
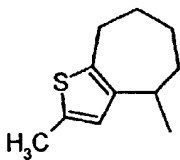
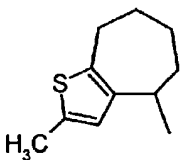
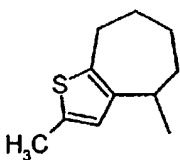
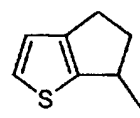
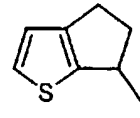
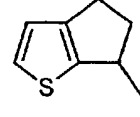
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
6	-	NR <sup>1</sup> R <sup>2</sup> : 	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		logP = 2,67 <sup>b)</sup>
7	H	-CO-CH <sub>3</sub>	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		logP = 2,66 <sup>a)</sup>
8	H	-CO-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		logP = 2,93 <sup>a)</sup>
9	H	H	CHCl <sub>2</sub>		
10	H	H	CF <sub>2</sub> Cl		logP = 3,01 <sup>a)</sup>
11	H	H	C <sub>2</sub> F <sub>5</sub>		
12	H	H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>		
13.	H	H	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		logP = 1,61 <sup>a)</sup>

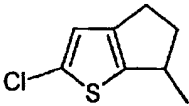
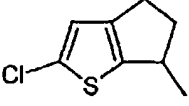
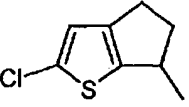
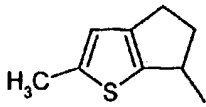
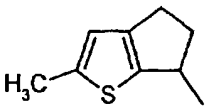
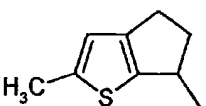
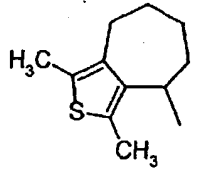
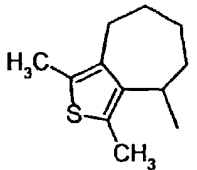
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
14	H	H	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>		
15	H	H	CF <sub>3</sub>		
16	H	H	CF <sub>3</sub>		logP = 3,27 <sup>a)</sup>
17	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		logP = 1,97 <sup>a)</sup>
18	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		logP = 2,03 <sup>a)</sup>
19	H	H	CF <sub>3</sub>		

Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
20	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
21	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
22	H	H	CF <sub>3</sub>		
23	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
24	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
25	H	H	CF <sub>3</sub>		
26	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		

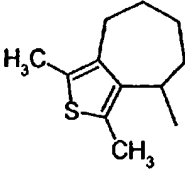
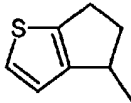
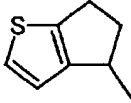
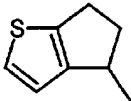
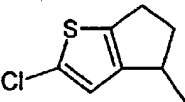
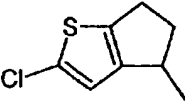
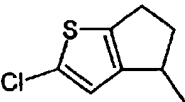
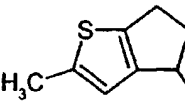
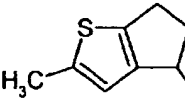
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
27	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
28	H	H	CF <sub>3</sub>		
29	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
30	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
31	H	H	CF <sub>3</sub>		
32	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
33	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

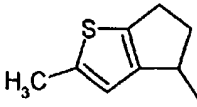
Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
34	H	H	CF <sub>3</sub>		
35	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
36	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
37	H	H	CF <sub>3</sub>		
38	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
39	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
40	H	H	CF <sub>3</sub>		

Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
41	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
42	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
43	H	H	CF <sub>3</sub>		
44	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
45	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
46	H	H	CF <sub>3</sub>		
47	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
48	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
49	H	H	CF <sub>3</sub>		
50	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
51	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
52	H	H	CF <sub>3</sub>		
53	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
54	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
55	H	H	CF <sub>3</sub>		
56	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		



Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
57	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
58	H	H	CF <sub>3</sub>		
59	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
60	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
61	H	H	CF <sub>3</sub>		
62	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		
63	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		
64	H	H	CF <sub>3</sub>		
65	H	H	CHFCH <sub>3</sub>		

Bsp.- Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Z	Physikal. Daten
66	H	H	CF(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>		

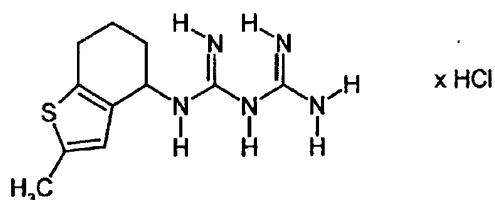
Die Bestimmung der in Beispiel 1 und in Tabelle 1 angegebenen logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V.A8 durch HPLC (High Performance Liquid Chromatography) an einer Phasenumkehrsäule (C 18). Temperatur: 43°C.

(a) Eluenten für die Bestimmung im sauren Bereich: 0,1% wässrige Phosphorsäure, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit a) markiert.

(b) Eluenten für die Bestimmung im neutralen Bereich: 0,01-molare wässrige Phosphatpuffer-Lösung, Acetonitril; linearer Gradient von 10% Acetonitril bis 90% Acetonitril - entsprechende Messergebnisse sind in Tabelle 1 mit b) markiert.

Die Eichung erfolgte mit unverzweigten Alkan-2-onen (mit 3 bis 16 Kohlenstoffatomen), deren logP-Werte bekannt sind (Bestimmung der logP-Werte anhand der Retentionszeiten durch lineare Interpolation zwischen zwei aufeinanderfolgenden Alkanonen).

Die lambda-max-Werte wurden an Hand der UV-Spektren von 200 nm bis 400 nm in den Maxima der chromatographischen Signale ermittelt.

Ausgangsstoffe der Formel (II):Beispiel II-1

Eine Mischung aus 24,9 g (0,122 Mol) 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-amin-Hydrochlorid und 10,3 g (0,122 Mol) Cyanoguanidin wird eine Stunde auf 150°C erhitzt und anschließend im Aceton-Trockeneis-Bad abgeschreckt. Das Reaktionsgemisch wird bei -78°C mit Aceton verrührt und der erhaltene Feststoff wird abfiltriert, bei Zimmertemperatur mit Diethylether verrührt und erneut filtriert.

Man erhält 27,3 g (78 % der Theorie) 2-Methyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]thiophen-4-yl-biguanid-Hydrochlorid als dunkelbraunen Feststoff (logP = 1,12<sup>a</sup>).

Analog zu Beispiel II-1 können beispielsweise auch die in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der allgemeinen Formel (II) hergestellt werden.

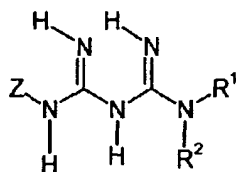
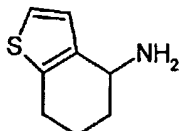
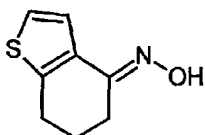


Tabelle 2: Beispiele für die Verbindungen der Formel (II)

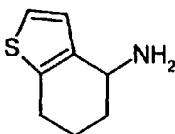
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen dabei jeweils für Wasserstoff

Bsp.-Nr.	Z	Physikal. Daten
II-2		logP = 0,73 a.)
II-3		
II-4		
II-5		

Ausgangsstoffe der Formel (IV):Beispiel IV-1Stufe 1

77,3 g (0,51 Mol) 6,7-Dihydro-benzo[b]thiophen-4(5H)-on werden zusammen mit 69,5 g (1,0 Mol) Hydroxylamin-Hydrochlorid in 600 ml Pyridin zwei Stunden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt. Anschließend wird das Reaktionsgemisch in 1 Liter Wasser eingegossen, mit konz. Salzsäure ein pH-Wert von 1 eingestellt und mit Essigsäureethylester extrahiert. Die organische Extraktionslösung wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeeengt, der als Feststoff erhaltene Rückstand mit Petrolether verrührt und durch Absaugen isoliert.

Man erhält 74,5 g (88 % der Theorie) 6,7-Dihydro-benzo[b]thiophen-4(5H)-oxim als 1:1-Mischung der *E/Z*-Isomeren.

Stufe 2

Eine Lösung von 8,4 g (50 mMol) 6,7-Dihydro-benzo[*b*]thiophen-4(5*H*)-oxim in 50 ml 1,2-Dimethoxy-ethan wird zu einer Mischung aus 20,0 g (105 mMol) Titan(IV)-chlorid und 8,0 g (210 mMol) Natriumborhydrid in 200 ml 1,2-Dimethoxy-ethan bei 0°C getropft. Das Reaktionsgemisch wird im Eis-Wasserbad belassen und ca. 20 Stunden gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf Wasser gegossen und mit 25%iger Ammoniaklösung ein pH-Wert von 9 eingestellt. Der entstandene Niederschlag wird durch Filtration über Cellite abgetrennt und das Filtrat mit Dichlormethan extrahiert. Die organische Extraktionslösung wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Das Filtrat wird im Wasserstrahlvakuum eingeengt.

Man erhält 4,5 g (59 % der Theorie) 4,5,6,7-Tetra-hydro-benzo[*b*]thiophen-4-yl-amin als farbloses Öl.

Das Hydrochlorid der gemäß Beispiel IV-1 erhaltenen Verbindung kann beispielsweise wie folgt hergestellt werden:

Eine Mischung aus 4,1 g (27 mMol) 4,5,6,7-Tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-4-yl-amin, 4 ml konz. Salzsäure und 50 ml Methanol wird eine Stunde bei Raumtemperatur (ca. 20°C) gerührt und anschließend im Wasserstrahlvakuum eingeengt. Der Rückstand wird mit Diethylether verrührt und das kristallin erhaltene Produkt durch Absaugen isoliert.

Man erhält 3,8 g (75 % der Theorie) 4,5,6,7-Tetrahydro-benzo[*b*]thiophen-4-yl-amin-Hydrochlorid als braunen Feststoff.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel A

Pre-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Samen der Testpflanzen werden in normalen Boden ausgesät. Nach ca. 24 Stunden wird der Boden so mit der Wirkstoffzubereitung besprüht, daß die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge pro Flächeneinheit ausgebracht wird. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 Liter Wasser pro Hektar die jeweils gewünschte Wirkstoffmenge ausgebracht wird.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 %	=	keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)
100 %	=	totale Vernichtung

In diesem Test zeigt beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 starke Wirkung gegen Unkräuter.

Beispiel B

Post-emergence-Test

Lösungsmittel: 5 Gewichtsteile Aceton

Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Mit der Wirkstoffzubereitung spritzt man Testpflanzen, welche eine Höhe von 5 - 15 cm haben so, daß die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen pro Flächeneinheit ausgebracht werden. Die Konzentration der Spritzbrühe wird so gewählt, daß in 1000 l Wasser/ha die jeweils gewünschten Wirkstoffmengen ausgebracht werden.

Nach drei Wochen wird der Schädigungsgrad der Pflanzen bonitiert in % Schädigung im Vergleich zur Entwicklung der unbehandelten Kontrolle.

Es bedeuten:

0 % = keine Wirkung (wie unbehandelte Kontrolle)

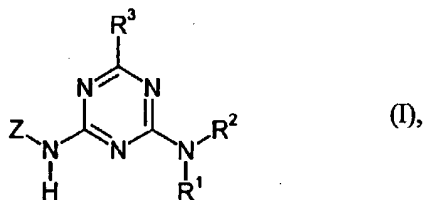
100 % = totale Vernichtung

In diesem Test zeigt beispielsweise die Verbindung gemäß Herstellungsbeispiel 1 starke Wirkung gegen Unkräuter.



Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel (I)



in welcher

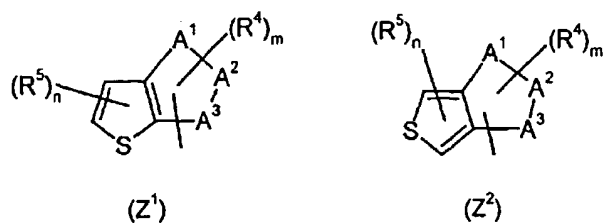
R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl oder Alkylamino-carbonyl steht,

oder die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) auch für Dialkylaminoalkylidenamino steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxy-carbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkenyl oder Alkinyl, oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht, und

Z für eine der nachstehenden Thienocycloalk(en)yl-Gruppierungen steht



worin

m für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4 steht,

n für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> wenigstens eine für Alkandiyl steht und nicht zwei benachbarte Gruppen gleichzeitig für S oder O stehen -

R<sup>4</sup> für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino,

Alkenyl, Alkynyl, Alkenylcarbonyl, Alkynylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht, und

R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxycarbonylamino, Alkylsulfonylamino, Alkenyl, Alkynyl, Alkenylcarbonyl, Alkynylcarbonyl, Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl steht.

2. Verbindungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

m für die Zahlen 0, 1 oder 2 steht,

A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS- oder Alkandiyl (Alkylen) mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen A<sup>1</sup>, A<sup>2</sup>, A<sup>3</sup> wenigstens eine für Alkandiyl mit 1 bis 3 Kohlenstoffatomen steht und zwei benachbarte Gruppen nicht gleichzeitig für S oder O stehen -

R<sup>1</sup> für Wasserstoff oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl oder Alkylaminocarbonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen steht, oder

die Gruppierung N(R<sup>1</sup>R<sup>2</sup>) für Dialkylaminoalkylidenamino mit jeweils bis zu 4 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen bzw. Alkylidengruppen steht,

R<sup>3</sup> für Wasserstoff, für Halogen, für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen, Hydroxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkylthio substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkylcarbonyl, Alkoxy carbonyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkenyl oder Alkynyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder für gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen steht,

R<sup>4</sup> für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxy carbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkynyl, Alkenylcarbonyl oder Alkynylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-

C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht, und

R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Halogen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy substituiertes Alkyl, Alkylcarbonyl, Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Alkylthio, Alkylsulfinyl, Alkylsulfonyl, Alkylamino, Di-alkylamino, Alkylcarbonylamino, Alkoxy-carbonylamino oder Alkylsulfonylamino mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkylgruppen, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes Alkenyl, Alkynyl, Alkenylcarbonyl oder Alkynylcarbonyl mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen in den Alkenyl- bzw. Alkynylgruppen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkyl, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Halogenalkoxy oder C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxy-carbonyl substituiertes Aryl, Arylcarbonyl oder Arylalkyl mit jeweils 6 oder 10 Kohlenstoffatomen in der Arylgruppe und gegebenenfalls 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil steht.

3. Verbindungen gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß

A<sup>1</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht,

A<sup>2</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht,

A<sup>3</sup> für O (Sauerstoff), S (Schwefel), -CO-, -CS-, Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht,

- mit der Maßgabe, daß von den Gruppierungen  $A^1$ ,  $A^2$ ,  $A^3$  wenigstens eine für Methylen, Dimethylen oder Trimethylen steht und zwei benachbarte Gruppen nicht gleichzeitig für S oder O stehen -

$R^1$  für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

$R^2$  für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylaminocarbonyl, Ethylaminocarbonyl, n- oder i-Propylaminocarbonyl steht, oder

die Gruppierung  $N(R^1R^2)$  für Dimethylaminomethylenamino oder Diethylaminomethylenamino steht,

$R^3$  für Wasserstoff, für Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl oder Butinyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Cyano,

Fluor, Chlor, Methyl oder Ethyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,

R<sup>4</sup> für Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyrylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl steht, und

R<sup>5</sup> für Nitro, Amino, Cyano, Carbamoyl, Thiocarbamoyl, Formyl, Fluor, Chlor, Brom, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyryl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl,

Ethylsulfinyl, n- oder i-Propylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, n- oder i-Propylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetylamino, Propionylamino, n- oder i-Butyroylamino, Methoxycarbonylamino, Ethoxycarbonylamino, n- oder i-Propoxycarbonylamino, Methylsulfonylamino, Ethylsulfonylamino, n- oder i-Propylsulfonylamino, für jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Ethenylcarbonyl, Propenylcarbonyl, Butenylcarbonyl, Ethinylcarbonyl, Propinylcarbonyl oder Butinylcarbonyl, oder für jeweils gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl substituiertes Phenyl, Benzoyl oder Benzyl steht.

4. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß

A<sup>1</sup> für Methylen oder Dimethylen steht,

A<sup>2</sup> für Methylen oder Dimethylen steht,

A<sup>3</sup> für Methylen oder Dimethylen steht,

R<sup>1</sup> für Wasserstoff steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, für Formyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methoxy oder Ethoxy substituiertes Acetyl, Propionyl, n- oder i-Butyroyl, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, n- oder i-Propoxycarbonyl steht, oder



die Gruppierung  $N(R^1R^2)$  für Dimethylaminomethylenamino steht,

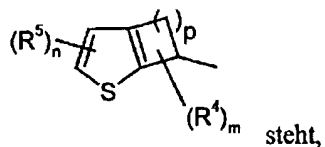
$R^3$  für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl steht,

$R^4$  für Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht, und

$R^5$  für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, Methoxy oder Ethoxy steht.

5. Verbindungen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß

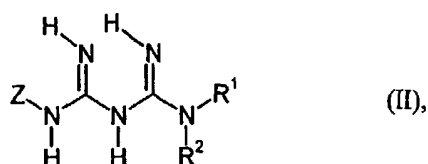
Z für



wobei

p für 2, 3 oder 4 steht und n, m,  $R^4$  und  $R^5$  die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung haben.

6. Verfahren zum Herstellen von substituierten Triazinen gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Biguanide der allgemeinen Formel (II)

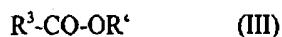


in welcher

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{Z}$  die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben,

und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (II)

mit Alkoxycarbonylverbindungen der allgemeinen Formel (III)



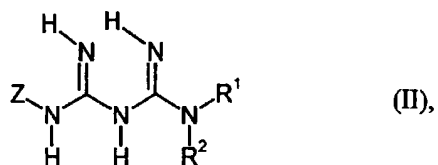
in welcher

$\text{R}^3$  die in einem der Ansprüche 1 bis 4 angegebene Bedeutung hat und

$\text{R}^4$  für Alkyl steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt werden und gegebenenfalls an den so erhaltenen Verbindungen der allgemeinen Formel (I) im Rahmen der Substituentendefinition weitere Umwandlungen nach üblichen Methoden durchgeführt werden.

#### 7. Verbindungen der Formel (II)



dadurch gekennzeichnet, daß

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$  und  $\text{Z}$  die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung haben,

sowie die Säureaddukte der Verbindungen der allgemeinen Formel (II).

8. Verfahren zum Herstellen von Verbindungen gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß Aminoverbindungen der allgemeinen Formel (IV)

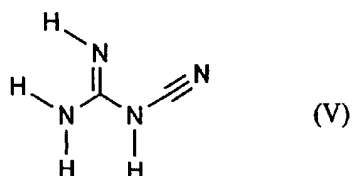


in welcher

$\text{Z}$  die in einem der Ansprüche 1 bis 5 angegebene Bedeutung hat,

und/oder Säureaddukte von Verbindungen der allgemeinen Formel (IV)

mit Cyanoguanidin der Formel (V)



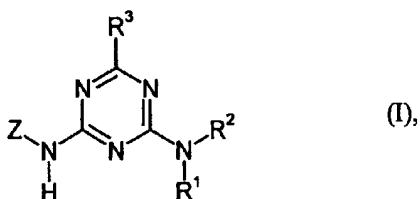
gegebenenfalls in Gegenwart eines Reaktionshilfsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels bei Temperaturen zwischen 100°C und 200°C umgesetzt werden.

9. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens eine Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 auf unerwünschte Pflanzen und/oder ihren Lebensraum einwirken läßt.
10. Verwendung von mindestens einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 zum Bekämpfen von unerwünschten Pflanzen.
11. Herbizides Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einer Verbindung gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 und üblichen Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Mitteln.

Substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine

Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft neue substituierte Thienocycloalk(en)ylamino-1,3,5-triazine der allgemeinen Formel (I)



in welcher Z, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> und R<sup>3</sup> die in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben, sowie Verfahren zu ihrer Herstellung, ihre Verwendung als Herbizide und die zu ihrer Herstellung benötigten Zwischenprodukte einschließlich ihrer Herstellverfahren bei den bevorzugten Verbindungen

